密度行列の不可逆的時間変化の基礎方程式について

竹　山　尚　賢（九大・工・応用）

（２月２０日受理）

§１　問題の提起

要点は『射影密度行列に対するZwanzigの式[1]から、射影操作をとりのぞくと、いかなる時間変化の式が得られ、その物理的意義はどうか』ということである。

量子論におけるLiouvilleの式は、密度行列ρに対する次式である。

$$\partial\rho/\partial t = -i\hbar^{-1}[H, \rho]$$
$$\equiv -i\omega^{\times}\rho \qquad (1)$$

ここに、遷移の角振動数演算子$\omega^{\times}$は、上の式によつて、定義する。(1)の形式解は

$$\rho(t) = \exp(-itH/\hbar)\,\rho(0)\,\exp(itH/\hbar)$$
$$= \exp(-it\omega^{\times})\,\rho(0) \qquad (2)$$

により与えられる。

時間に依存しない射影演算子Ｐを用いて、

$$\rho = P\rho + (1-P)\rho$$
$$\equiv \overline{\rho} + \rho' \qquad (3)$$

と一意的に分解することができる。ただし、

$$\overline{\rho} \equiv P\rho \qquad (3.a)$$

$$\rho' \equiv (1-P)\rho \qquad (3.b)$$

また、(1)の左側から、P，(1−P)をそれぞれ作用して次の連立式が得られる。

$$\partial\overline{\rho}/\partial t = -iP\omega^{\times}\{\overline{\rho}+\rho'\} \tag{4.a}$$

$$\partial\rho'/\partial t = -i(1-P)\omega^{\times}\{\overline{\rho}+\rho'\} \tag{4.b}$$

これから ρ' を消去して、$\overline{\rho}$ に関する単一の "Zwanzig's Eqn." をうるには複素半平面におけるLaplace 変換

$$\rho(s) = \int_0^{\infty} dt\, \exp(-st)\rho(t), \quad \mathcal{R}e(s) > 0 \tag{5}$$

による。これによつて (4.a & b)は

$$\{s\overline{\rho}(s)-\overline{\rho}(0)\} = -iP\omega^{\times}\{\overline{\rho}(s)+\rho'(s)\} \tag{6.a}$$

$$\{s\rho'(s)-\rho'(0)\} = -i(1-P)\omega^{\times}\{\overline{\rho}(s)+\rho'(s)\} \tag{6.b}$$

となる。まず (6.b)からの

$$\begin{aligned}\rho'(s) &= [s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\rho'(0) \\ &\quad - [s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1} i(1-P)\omega^{\times}\overline{\rho}(s)\end{aligned} \tag{7}$$

を (6.a)に代入して次式がえられる。

$$\begin{aligned}\{s\overline{\rho}(s)-\overline{\rho}(0)\} &= -iP\omega^{\times}\overline{\rho}(s) \\ &\quad + iP\omega^{\times}[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\cdot \\ &\quad \times i(1-P)\omega^{\times}\overline{\rho}(s) \\ &\quad - iP\omega^{\times}[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\rho'(0).\end{aligned} \tag{8}$$

これは、Zwanzig の一般式のLaplace transform である。

ここで " 初期条件として t = 0において

$$\rho(0) = \overline{\rho}(0), \quad \rho'(0) = 0 \tag{9}$$

をとると、(8)は次式となる。

$$s\overline{\rho}(s)-\overline{\rho}(0)$$
$$=-iP\omega^{\times}\overline{\rho}(s)$$
$$+iP\omega^{\times}[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}i(1-P)\omega^{\times}\overline{\rho}(s). \tag{10}$$

これは射影密度行列$\overline{\rho}(t)$に対する不可逆的時間変化の式であるZwanzigの式

$$\partial\overline{\rho}(t)/\partial t=-iP\omega^{\times}\overline{\rho}(t)$$
$$+\int_0^t dt' iP\omega^{\times}\exp\{-it'(1-P)\omega^{\times}\}$$
$$\times i(1-P)\omega^{\times}\overline{\rho}(t-t') \tag{10'}$$

のLaplace Transformに他ならない。

§2　揺動項を有する密度行列の時間変化の式

まず(10)を$\overline{\rho}(s)$について解いて次式をえる。

$$P\rho(s)=\overline{\rho}(s)$$
$$=[s+iP\omega^{\times}-iP\omega^{\times}\{s+i(1-P)\omega^{\times}\}^{-1}\cdot$$
$$\times i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\rho(0)$$
$$=\Omega(s)\,\rho(0) \tag{11}$$

ただし(9)を用い、次式により時間発展に関する変換関数$\Omega(s)$を定義した。

$$\Omega(s)=[s+iP\omega^{\times}-iP\omega^{\times}\{s+i(1-P)\omega^{\times}\}^{-1}\cdot$$
$$\times i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}. \tag{12}$$

$\Omega(s)$は初期条件(9)のもとで整えられた密度行列$\rho(0)=\overline{\rho}(0)$を時刻tにおける射影密度行列$\overline{\rho}(t)$に変換する機能を有する変換関数$\Omega(t)$のLaplace変換型であり、

$$\overline{\rho}(t)=P\rho(t)=\Omega(t)\,\rho(0) \tag{13.a}$$

射影演算子Pとして、$\rho(0)$への射影をとるのが自然であることが知れる。

$$P\rho(t)=(\rho(0),\ \rho(t))\,\rho(0) \tag{13.b}$$

かくて、(13.a & b)により

$$\Omega(t)=(\rho(0),\ \rho(t)) \tag{13.c}$$

と具体化できる。(A, B)はAとBとの内積を示す。

一方、Pにより射影された部分空間の直交補空間に関する系の統計的情報は(7)と(9)から次式がになつている。

$$\begin{aligned}(1-P)\,\rho(s)&=\rho'(s)\\ &=-\left[s+i(1-P)\,\omega^{\times}\right]^{-1}\cdot i(1-P)\,\omega^{\times}\cdot\\ &\quad\times\Omega(s)\,\rho(0)\end{aligned} \tag{14}$$

ここで

$$-i\left[(1-P)\,\omega^{\times},\ \Omega(s)\right]=0 \tag{15}$$

を用いて

$$\rho'(s)=\Omega(s)\left[s+i(1-P)\,\omega^{\times}\right]^{-1}(1-P)\,\dot{\rho}(0) \tag{16}$$

となる。ただし、$\dot{\rho}(0)=-i\omega^{\times}\rho(0)$ である。

従つて、(11), (16)を用いて

$$\begin{aligned}\rho(s)&=\overline{\rho}(s)+\rho'(s)\\ &=\Omega(s)\left\{\rho(0)+\left[s+i(1-P)\,\omega^{\times}\right]^{-1}\dot{\rho}'(0)\right\}\end{aligned}$$

あるいは、

$$\begin{aligned}\Omega^{-1}(s)\,\rho(s)-\rho(0)&=\left[s+i(1-P)\,\omega^{\times}\right]^{-1}\dot{\rho}'(0)\\ &\equiv f(s)\end{aligned} \tag{17}$$

がえられる。ただし、ここで

$$\left.\begin{array}{l} \partial f(t)/\partial t=-i(1-P)\omega^{\times}f(t), \\ f(0)=(1-P)\dot{\rho}(0)=\dot{\rho}'(0) \end{array}\right\} \tag{18}$$

に従う f(t) の Laplace transform を導入した。

(17)は(12)を用いて次式となる。

$$\begin{aligned} s\rho(s)-\rho(0)=&-iP\omega^{\times}\rho(s) \\ &+iP\omega^{\times}[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\cdot \\ &\times i(1-P)\omega\ \ \rho(s) \\ &+f(s) \end{aligned} \tag{19.a}$$

これは、次式の Laplace transform に他ならないことが容易に知られる。

$$\begin{aligned} \partial\rho(t)/\partial t=&-iP\omega^{\times}\rho(t) \\ &+\int_0^t dt' iP\omega^{\times}\exp\{-it'(1-P)\omega^{\times}\}\cdot \\ &\times i(1-P)\omega^{\times}\rho(t-t') \\ &+\exp\{-it(1-P)\omega^{\times}\}\dot{\rho}'(0). \end{aligned} \tag{19.b}$$

これは Observable の演算子の運動方程式からの Langevin Eqn. を密度行列の時間変化にうつした方程式に他ならない。

§3　一般的性質と近似式の導出

(13.b)によつて

$$-iP\omega^{\times}\rho(s)=P\dot{\rho}(s)=(\rho(0),\ \dot{\rho}(s))\rho(0),$$

および

$$-iP\omega^{\times}\rho(0)=(\rho(0),\dot{\rho}(0))\rho(0)$$

から、

$$-iP\omega^{\times}\rho(s)=(\rho(0),\ \dot{\rho}(0))\,\rho(s)$$
$$=\langle\dot{\rho}(0)\rangle\,\rho(s) \qquad (20.a)$$

ここに $\langle\dot{\rho}(0)\rangle \equiv T_r\,\rho(0)\,\dot{\rho}(0)$ である。

また

$$-[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\,i(1-P)\omega^{\times}\rho(0)$$
$$=f(s)$$

であるから

$$iP\omega^{\times}[s+i(1-P)\omega^{\times}]^{-1}\,i(1-P)\omega^{\times}$$
$$=(\rho(0),\ i\omega^{\times}f(s))=(\dot{\rho}(0),\ f(s))$$
$$=T_r(\dot{\rho}(0)\,f(s))=T_r(f(0)\,f(s)) \qquad (20.b)$$

(20.a & b)により、(19.a)は

$$s\rho(s)-\rho(0)=\{T_r\,\rho(0)\,\dot{\rho}(0)\}\,\rho(s)$$
$$+\{T_r\,f(0)\,f(s)\}\,\rho(s)$$
$$+\ f(s)\,. \qquad (21.a)$$

あるいは、元に戻して (19.b)に対応して次式が得られる。

$$\partial\rho(t)/\partial t=\{T_r\,\rho(0)\,\dot{\rho}(0)\}\,\rho(t)$$
$$+\int_0^t dt'\{T_r\,f(0)\,f(t-t')\}\,\rho(t')$$
$$+\ f(t) \qquad (21.b)$$

f(t)を密度行列の揺動項としていることがわかる。ここで、射影密度行列 $\overline{\rho}(t)$に対するZwanzig の式は (10′)より

$$\partial\overline{\rho}(t)/\partial t=\{Tr\,\rho(0)\,\dot{\rho}(0)\}\,\overline{\rho}(t)$$
$$+\int_0^t dt'\{T_r\,f(0)\,f(t-t')\}\,\overline{\rho}(t') \qquad (22)$$

と書けることがわかり、揺動項 f(t)は、消失する。揺動項の時間相関の効果は射影部分空間からの情報の拡散的喪失の速度を律することに影響を及ぼすが、揺動項自体は (22) に登場しないこと及びそれは (18) から自明の通り、$\dot{\rho}(0)$ に由来し、直交補空間の中へ直角方向へ伝播しつつある項であることがわかる。抵抗力を含む平均の運動方程式が、揺動力の存在するLangevin Eqn.により論理的つじつまが合うに至つたのと全く同様に、Zwanzig の式(22)は(21.b)に支えられて、はじめてその意義が明確になつたと考えるべきである。

あるいは、彼が見出したProto-type (10′) のままでは、物理的意義を洞察することは、本来無理であつたことがわかる。

それにしても、(21.a or b) の意味はつかみにくいので、次の近似を導入して見通しをよくしたい。

$$\begin{aligned} &\exp\{-it(1-P)\omega^{\times}\}(1-P) \\ &\quad=(1-P)\exp\{-it\omega^{\times}(1-P)\} \\ &\quad\doteqdot(1-P)\exp(-it\omega^{\times})+O(\omega^{\times}P) \end{aligned} \tag{23}$$

これにより、まず

$$f(s)\doteqdot(1-P)[s+i\omega^{\times}]^{-1}\cdot\dot{\rho}(0) \tag{24.a}$$

あるいは、

$$\begin{aligned} f(t)&\doteqdot(1-P)\exp(-it\omega^{\times})\dot{\rho}(0) \\ &=(1-P)\dot{\rho}(t) \end{aligned} \tag{24.b}$$

(21.b)において、この近似のもとでは、右辺才1項と才3項とで、$\dot{\rho}(t)$ のみが残留することとなる。

$$\begin{aligned} \because\ P\dot{\rho}(t)+f(t)&\doteqdot P\dot{\rho}(t)+(1-P)\dot{\rho}(t) \\ &=\dot{\rho}(t)=-i\omega^{\times}\rho(t). \end{aligned} \tag{25}$$

また、右辺才2項は (20.b)により

$$T_r(f(0)\,f(s)) = T_r\{\dot{\rho}(0)(1-P)\dot{\rho}(s)\}$$
$$= T_r\{\dot{\rho}(0)\dot{\rho}(s)\}$$
$$- T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(0)\}$$
$$\times T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(s)\} \qquad (26)$$

となる。従つて、近似(23)のもとで (21.a & b)は次式となる。

$$s\rho(s)-\rho(0) = -i\omega\times\rho(s)$$
$$+ [T_r\{\dot{\rho}(0)\dot{\rho}(s)\}$$
$$- T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(0)\}\cdot T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(s)\}]$$
$$\times\rho(s) \qquad (27.a)$$

あるいは

$$\partial\rho(t)/\partial t = -i\omega\times\rho(t)$$
$$+\int_0^t dt'[T_r\{\dot{\rho}(0)\dot{\rho}(t')\}$$
$$-T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(0)\}\cdot T_r\{\rho(0)\dot{\rho}(t')\}]$$
$$\times\rho(t-t'). \qquad (27.b)$$

右辺才2項はnon-Markoffianの衝突項に他ならず、密度行列の t＝0と t＝t′ とにおける力学的時間変化の平均値からの偏差の2乗平均により規定されている。

(27.a & b)は、拡張されたBoltzmann の式の量子論的アナローグと言える。

§4　初期条件としての局所平均の導入

(27.b)を書き直して

$$\partial\rho(t)/\partial t + i\omega\times\rho(t)$$
$$=\int_0^t dt'\,T_r[\{\dot{\rho}(0)-\langle\dot{\rho}(0)\rangle\}\{\dot{\rho}(t')-\langle\dot{\rho}(t')\rangle\}]$$

$$\times\rho(t-t').\tag{28}$$

ここで、初期条件 $\rho(0)=\overline{\rho}(0)$ に対して、一般化された canonical ensemble を表示する密度行列

$$\left.\begin{aligned}&\overline{\rho}(0)=Z^{-1}\cdot\exp\left(-\beta H-\sum_j\beta_j A_j\right),\\&Z=T_r\exp\left(-\beta H-\sum\beta_j A_j\right)\end{aligned}\right\}\tag{29.a}$$

を用いる。この意味は、すでによく知られているところである。さらに近似平衡の展開近似

$$\left.\begin{aligned}&\overline{\rho}(0)\fallingdotseq\rho_e-\Sigma_j\beta_j\beta^{-1}\int_0^\beta d\lambda\,\rho_e A_j(-i\hbar\lambda),\\&\rho_e=\exp(-\beta H)/T_r\exp(-\beta H)\end{aligned}\right\}\tag{29.b}$$

を採用して (28) を計算する。

$$\begin{aligned}\mathring{\rho}(t)&=-i\omega^\times\rho(t)=\exp(-it\omega^\times)[-i\omega^\times\rho(0)]\\&\fallingdotseq\Sigma_j\beta_j\beta^{-1}\int_0^\beta d\lambda\,\rho_e\dot{A}_j(-i\hbar\lambda-t).\end{aligned}$$

ただし

$$\dot{A}_j(\tau)=i\omega^\times A_j(\tau),$$

$$A_j(\tau)=\exp(i\tau\omega^\times)A_j(0).$$

最低の近似で、(28)は次のようになる。

$$\begin{aligned}&\partial\rho(t)/\partial t+i\omega^\times\rho(t)\\&\quad\fallingdotseq\sum_{j,k}\beta_j\beta_k\beta^{-2}\int_0^t dt'\int_0^\beta d\lambda\int_0^\beta d\lambda'\\&\quad\times T_r[\rho_e\{\dot{A}_j(-i\hbar\lambda)-\langle\dot{A}_j(-i\hbar\lambda)\rangle_e\}\\&\quad\times\{\dot{A}_k(-i\hbar\lambda'-t')-\langle\dot{A}_k(-i\hbar\lambda'-t')\rangle_e\}]\\&\quad\times\rho(t-t')\end{aligned}\tag{30}$$

いま、$\mathring{A}_j$ の平衡値からの偏差を

$$\mathring{\alpha}_j(\tau) \equiv \mathring{A}_j(\tau) - \langle \mathring{A}_j(\tau) \rangle_e \tag{31}$$

とおくと、(30)は次のようになる。

$$\begin{aligned} &\partial\rho(t)/\partial t + i\omega^{\times}\rho(t) \\ &= \Sigma_{j,k}\,\beta_j\,\beta_k\,\beta^{-2}\int_0^t dt'\int_0^\beta d\lambda\int_0^\beta d\lambda' \\ &\quad \times T_r\left[\rho_e\,\mathring{\alpha}_j(-i\hbar\lambda)\,\mathring{\alpha}_k(-i\hbar\lambda'-t')\right] \\ &\quad \times\rho(t-t'). \end{aligned} \tag{32}$$

ここで巨視的流れを

$$\begin{aligned} \langle J_j(\tau)\rangle &\equiv \Sigma_k\beta_k\beta^{-1}\int_0^\beta d\lambda' \\ &\quad \times T_r\left[\rho_e\,\mathring{\alpha}_j(\tau)\,\mathring{\alpha}_k(-i\hbar\lambda')\right] \end{aligned} \tag{33}$$

により定義すると、(32)の右辺は

$$\begin{aligned} &\Sigma_j\,\beta_j\,\beta^{-1}\int_0^t dt'\int_0^\beta d\lambda\,\langle J_j(-i\hbar\lambda+t')\rangle \\ &\quad \times\rho(t-t') \\ &= \int_0^t dt'\,k^{-1}\{\mathring{S}(t')\}_{irrev}\,\rho(t-t') \end{aligned} \tag{34}$$

と書ける。ここに

$$\beta_j = k^{-1}\,S/\partial\langle A_j\rangle$$

k : Boltzmann's const.

に留意した。$\{\mathring{S}(t')\}_{irrev}$ は、系内における entropy の不可逆的生成速度である。

かくて (32) の物理的意味は、次式に集約されており、密度行列に対する不可逆的時間変化項をも含む基礎式を得たことが結論できる。

$$\partial\rho(t)/\partial t + i\hbar^{-1}[H,\rho(t)]$$

$$= \int_0^t dt' \, k^{-1} \{ \dot{S}(t') \}_{irrev} \, \rho(t - t') , \qquad (35)$$

with

$$k^{-1} \{ \dot{S}(t) \}_{irrev} = \Sigma_j \beta_j \beta^{-1} \int_0^\beta d\lambda \langle J_j(-i\hbar\lambda + t) \rangle ,$$

$$\langle J_j(\tau) \rangle = \Sigma_k \beta_k \beta^{-1} \int_0^\beta d\lambda' \langle \mathring{\alpha}_j(\tau) \mathring{\alpha}_k(-i\hbar\lambda) \rangle_e .$$

終りに、当教室清山哲郎教授の暖かいおはげましに対し、御礼申し上げます。

文　　献

(1) R. Zwanzig, J. Chem. Phys., 33, 1338 (1960).